

## 123. TXT

JP 61129184	A	19860617	JP 85257889	A	19851119	198630
BR 8505809	A	19860812				198639
✓ US 4780554	A	19881025	US 85741832	A	19850606	198845
JP 63290887	A	19881128	JP 83100424	A	19830000	198902
JP 63290888	A	19881128	JP 88100423	A	19880000	198902
JP 90042836	B	19900926	JP 85257889	A	19851119	199042
EP 184692	B	19901227				199101
DE 3581178	G	19910207				199107
CA 1320212	C	19930713	CA 493299	A	19851018	199334
CA 1338421	C	19960625	CA 493299	A	19851018	199637
			CA 608871	A	19890821	

Priority Applications (No Type Date): US 85741832 A 19850606; US 84673285 A 19841120

## Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 184692	A	E	31		
CA 1338421	C			C07F-007/18	Div ex application CA 493299
CA 1320212	C			C07F-007/08	

## Abstract (Basic): EP 184692 B

O-silylated ketene acetals or enol ethers consist of: (A) O-aminosilylated ketene acetals (I); (B) O-siloxanesilylated ketene acetals and enol ethers (II); and (C) O-alkoxysilylated ketene acetals and enol ethers (III). In the formulae, R, R1, R2=individually alkyl or 1-8C aryl (R can be H); R3, R4, R5, R6, R7, R10=individually 1-8C alkyl; R8=H or 1-8C alkyl or aryl; Z=H, 1-15C alkyl, aryl, alkoxy or aryloxy; a,b=0 or 1; y=1-500; z=0-499; y+z=1-500 provided when z=0, a+b=1 or more; x=1,2 or pref. 3; and v=pref. 0, 1 or 2. A process for prepg. (I), (II) and (III) is also claimed.

USE - O-silylated ketene acetal or enol ethers are utilised as gp. transfer initiators in a gp. transfer polymsn. reactions. (31pp Dwg. No. 0/0)

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭63-290887

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)11月28日  
C 07 F 7/18 C-8018-4H G-8018-4H  
審査請求 有 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 O-シリル化されたケテンアセタール類およびエノールエーテル類  
並びにその製造法

⑯ 特 願 昭63-100424  
⑰ 出 願 昭60(1985)11月19日  
⑱ 特 願 昭60-257889の分割

優先権主張 ⑲ 1984年11月20日 ⑳ 米国(US) ㉑ 673285

⑳ 発 明 者 ジェニファー・マリア アメリカ合衆国ニューヨーク州10507ベッドフォードヒル  
ン・クワーク ズ・ハリスロード ケイビー - 208  
㉒ 出 願 人 ユニオン・カーバイ アメリカ合衆国コネチカット州06817ダンバリー・オール  
ド・コーポレーション ドリツジバリーロード (番地なし)  
㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉  
最終頁に続く

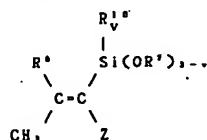
明 細 書

1 [発明の名称]

O-シリル化されたケテンアセタール類および  
エノールエーテル類並びにその製造法

2 [特許請求の範囲]

1. 一般式



[式中、

R<sup>\*</sup>およびR<sup>1\*</sup>は個々に炭素数が1~8のア  
ルキル基であり；R<sup>\*</sup>は水素または炭素数が  
1~8のアシルもしくはアリアル基であ  
り；Zは水素、炭素数が1~15のアシル  
基、アリアル基、アルコキシ基およびアリ  
ールオキシ基からなる群から選択され、そして  
vは0、1または2を有する]

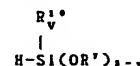
で表わされるO-シリル化されたケテンアセタール

またはエノールエーテル。

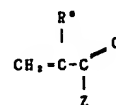
2. R<sup>\*</sup>およびR<sup>1\*</sup>がメチル基である、特許請  
求の範囲第1項記載のO-シリル化されたケテン  
アセタールおよびエノールエーテル。

3. vが0である、特許請求の範囲第1項記載  
のO-シリル化されたケテンアセタールおよびエ  
ノールエーテル。

4. 式



のアルコキシシラン類を、ロジウム触媒の存在下  
で、式



のα、β-不飽和カルボニル化合物を用いて、  
4-ヒドロシル化することからなる、O-シリル  
化されたケテンアセタール類およびエノールエー  
テル類の製造方法。

5. 触媒濃度がヒドロシル化用化合物を基にして0.00001~0.05モル%である、特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. ヒドロシル化が40℃より高い温度において起きる、特許請求の範囲第4項記載の方法。

7. 温度が70~150℃である、特許請求の範囲第6項記載の方法。

8. 溶媒を使用する、特許請求の範囲第4項記載の方法。

### 3 [発明の詳細な説明]

本発明は一般的に、新規な種類のオーシリル化されたケテンアセタール類およびエノールエーテル類並びにそれらの製造方法に関するものである。特に本発明は、アルキルアルコキシシラン類からなる群から選択されたヒドロシル化用化合物を $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を用いてヒドロシル化することにより製造されるオーシリル化されたケテンアセタール類およびエノールエーテル類に関するものである。

米国特許番号4,417,034および4,4

8, I巻;「付加反応による炭素官能性有機シラン類の製造 (Preparation of Carbofunctional Organosilanes by an Addition Reaction)」,モスクワ,1971;ロシアン・ケミカル・レビュー (Russ. Chem. Rev.), 46, 264 (1977);およびジャーナル・オブ・オルガノメタル・ケミストリー (J. Organometal. Chem), ライブラリー (Library) 5, 1977, 1-179頁。

ヒドロシル化反応の実施においては、種々の遷移金属類が有効な触媒であることが知られている。米国特許番号2,823,218は、可溶性形の白金であるクロロ白金酸を特に有効なヒドロシル化触媒として教示している。

アミノシラン類によるヒドロシル化を含む先行技術は、大部分1968-1970年の間に発行された一連の論文に集中している。ソ連の研究者達は、例えば  $\text{HN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$  の如きジシラゼン類および例えば  $(\text{HNMe}_2\text{H})_2$  の如きシク、ロシラゼン類はゆっくりしたヒドロシル化を受け

### 特開昭63-290887 (2)

14,372中には、種々のオーシリル化されたケテンアセタール類が基移動重合 (group transfer polymerization) 用の開始剤としての用途を有することが報告されている。オーシリル化されたケテンアセタール類およびエノールエーテル類は数種の公知の合成方法により製造でき、それらにはヒドロシル化も含まれている。

ヒドロシル化反応は1947年に発見されており、そして多種の大規模な商業的用途における使用も含めて長年にわたり有機珪素化学における最も良く知られそして最も広く実施されている反応の一種となってきた。それはまた数種の広範囲にわたる主題でもあり、それに関しては例えば下記の文献を参照のこと:「第II族元素類の有機挿入反応 (Organic Insertion Reactions of Group II Elements)」,コンサルタンツ・ビューロー、ニューヨーク、1966;「第IV族元素類の有機金属化合物類 (Organometallic Compounds of the Group IV Elements)」,デッカー (Dekker)、ニューヨーク、196

と報告している:イズベスチヤ・アカデミイ・ナウク・SSR・セリア・キミチュスカヤ (Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.), 1968, 351-6頁;および1969, 1539-45頁;ズルナル・オブシュチュエイ・キミイ (Zhur. Obshch. Khim), 38, 655, (1968);および40, 1082, (1970)。これらの報告はダウ・コーニングの研究者により確認されており、彼等はモノー、ビスーおよびトリスー (ジアルキルアミノ) シラン類がヒドロシル化に対して反応性を示さないことを開示している:ザ・ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.), 35, 3879 (1970)。

ソ連の論文がヒドロシラゼン類とアリアルアセチレン類の反応を開示するまではアミノシラン類に関するヒドロシル化能力はほとんどないと思われていた:スーブシュ・アカデミイ・ナウク・グルフ・SSR (Sobshch Akad. Nauk Gruz. SSR), 84, 381 (1976) およ

びテジシイ・ドクルーヴセス・コンフ・キミイ  
(Tezisy Dokl-Vses. Konf. Khim.)、  
アツェチレナ (Atsetilena)、5 th, 197  
5、172。

同様に、トリエチルシランが触媒として  $\text{PhCl}$   
( $\text{PPH}_3$ )<sub>2</sub> を使用するメタクリレート類による  
1, 4-ヒドロシル化を受けるということも文献  
中で報告されている：ケミカル・アンド・ファーマ  
マシューティカル・ブリテン (Chem. Pharm.  
Bull.)、日本、22 (1974)、2767  
およびジャーナル・オブ・オルガノメタリック・  
ケミストリー (J. Organomet. Chem)、1  
11 (1976)、43。しかしながら、これ  
らの教示に従うとアクリレート類を反応で使用する  
ときには1, 4-および1, 2-ヒドロシル化  
生成物類の混合物が生じる。

この技術的背景にもかかわらず、主として1,  
4-ヒドロシル生成物を生成するためのO-シリ  
ル化されたケテンアセタール類およびエノールエ  
ーテル類の一段階製法に関する要望が存在してい

ル化合物を用いて1, 4-ヒドロシル化すること  
により製造されるものである。

本発明に従うと、O-シリル化されたケテンア  
セタール類およびエノールエーテル類の新規な製  
造方法が提供される。該方法は、アルキルアルコ  
キシシラン類から選択されたヒドロシル化用化合物  
を $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を用いて1,  
4-ヒドロシル化することからなっている。

ヒドロシル化において使用できるアルキルアル  
コキシシラン類には、下記的一般式：



【式中、

$\text{R}^1$  および  $\text{R}'$  はシラン全体中で同一である  
かまたは異なっており、そして個々に炭素数  
が1~8のアルキル基であり、そして $v$ は0  
または1または2である]

により表わされるものが包含される。アルキルア  
ルコキシシラン類は市販されているかまたは例え  
ば米国特許4,395,564中に記されている如

る。この要望は、そのような物質類が基移動重合  
における開始剤としての用途が見出された発見に  
より相当増大してきている。本発明の主な目的は、  
1, 4-ヒドロシル化生成物を生じるためのO-  
シリル化されたケテンアセタール類およびエノ  
ールエーテル類への工程を提供するものである。本  
発明の他の目的は、基移動重合における開始剤と  
して使用できる新規のO-シリル化されたケテン  
アセタール類およびエノールエーテル類を製造す  
ることである。本発明の他の目的はここに含まれ  
ている開示から明白になるであろう。

本発明は、O-シリル化されたケテンアセタ  
ール類およびエノールエーテル類、並びに主として  
1, 4-ヒドロシル化生成物を生じる該O-シリ  
ル化されたケテンアセタール類およびエノールエ  
ーテル類の一段階製造方法を提供するものである。  
新規なO-シリル化されたケテンアセタール類お  
よびエノールエーテル類は、アルキルアルコキシ  
シラン類から選択されたヒドロシル化用化合物を  
ロジウム触媒の存在下で $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニ

ル化合物を用いて1, 4-ヒドロシル化すること  
により製造されるものである。

適当なアルキルアルコキシシラン類には下記の  
ものが包含されるが、それらに限定されるもので  
はない：トリイソプロポキシシラン、トリセカン  
ダリーブトキシシラン、トリターシャリーブ  
トキシシラン、トリエトキシシラン、トリメトキ  
シシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエ  
トキシシラン、メチルジイソプロポキシシラン、  
ジメチルターシャリーブトキシシラン、メチル  
ジセカンダリーブトキシシラン、およびジメチ  
ルメトキシシラン。

ヒドロシル化を実施する際に使用される $\alpha$ 、 $\beta$ -  
不飽和単量体類は一般式：



【式中、

## 特開昭63-290887 (4)

R'は水素または炭素数が1~8のアルキルもしくはアリアル基であることができ、そしてZは水素、炭素数が1~15の、好適には1~8の、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基およびアリアルオキシ基からなる群から選択される]

により表わされる。例えばアクリレート類またはメタクリレート類の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物は市販されているかまたは種々の公知の技術により製造できる。

本発明の実施において使用するのに適している $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル類は一般に公知に化合物類であり、そしてそれらには下記のものが含まれるがそれらに限定されるものではない：メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、3,3-ジメトキシプロピルアクリレート、

チルメタクリレート、2-メタクリルオキシエチルアクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、および2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレートが含まれる。メチルメタクリレートが最も好適である。

主として(50%以上そして普通は75%以上の)1,4-ヒドロシル化生成物を得るためには、ヒドロシル反応をロジウム触媒の存在下で実施する。ロジウム触媒はそのまま、または例えばカーボンブラックもしくはアルミナの如き担体上で、またはロジウムの可溶性化合物として、すなわち三塩化ロジウム、2,4-ペンタンジオン酸ロジウム(Ⅲ)およびロジウムとホスフィン類との錯体、例えばトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロライドおよびトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムカルボニルハイドライド、として溶液中で使用できる。ロジウム触媒はジョンソン・マティから市販されている。触媒の濃度は一般にヒドロシル化用化合物に関して0.000、0.010-0.05モル%の間であり、相当高いこ

3-メタクリルオキシプロピルアクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、p-トリルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、エチル2-シアノアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、エチル2-シアノアクリレート、4-フルオロフェニルアクリレート、2-メチルアクリルオキシエチルアクリレートおよびリノレート、プロピルビニルケトン、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、エチルビニルケトン、アクロレイン、メタクロレイン、エチル2-クロロアクリレート、グリシジルメタクリレート、3-メトキシプロピルメタクリレート、2-[(1-プロペニル)オキシ]エチルメタクリレートおよびアクリレート、フェニルアクリレート、2-(トリメチルシロキシ)エチルメタクリレート、並びにアリルアクリレートおよびメタクリレート。好適な単量体類には、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-(トリメチルシロキシ)エ

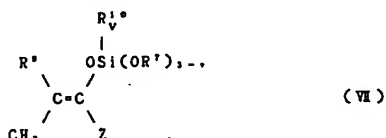
の型の触媒価格のために要求する反応を得るのに必要なものより多い触媒を使用しないことが好ましい。しかしながら、多くの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物類中に一般的な不純物の理由のために比較的高い濃度が必要となることもある。

ヒドロシル化は40℃以上の温度で実施すべきであり、70℃~150℃の間が最適である。温度上限は厳密ではないが、反応は出発物質類または生成物類の分解点より低くすべきである。ヒドロシル化反応は溶媒を用いてまたは用いずに実施できる。多くの場合溶媒の使用は有利ではない。しかしながら、例えば溶解度または温度調節の如き理由のために溶媒が望ましい場合には溶媒を使用できる。適当な溶媒類は炭化水素類、例えばオクタン、キシレンまたはトリイソプロピルベンゼンである。

反応物類の添加順序は重要ではないが、一般的にはロジウム触媒をヒドロシル化用化合物に加え、次に熱を適用し、その後 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を添加する。ヒドロシル化用化合物対 $\alpha$ 、

$\beta$ -不飽和カルボニル化合物に関しては1対1の化学量論的比が好適であるが、この比を変えても反応に悪影響を与えない。しかしながら、そのような変更は反応収率に影響を与えるであろう。

1, 4-ヒドロシル化により生成するO-シリル化されたケテンアセタールまたはエノールエーテルは下記の一般式により表わされる:



O-シリル化されたケテンアセタール類およびエノールエーテル類は基移動重合の開始剤としての用途が見出されている。基-移動重合は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物類、すなわちエステル類、ケトン類、カルボキサミド類およびニトリル類、から逐次共役(ミシェル型)付加工程により重合体を調節製造するための方法である。この技術は開始剤としてシリルケテンアセタール類を使用しそして $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物類

基-移動重合はアクリル系重合体類の分子量を調節するのに有用であり、その結果アクリル系自動車仕上げおよび関連製品類の製造における用途が見出されている。

本発明の正確な範囲は前記の特許請求の範囲中に示されているが、下記の特実施例は本発明のある面を説明するものでありそして特にその評価方法を指摘するものである。しかしながら、実施例は単に説明用に示されており本発明を前記の特許請求の範囲中に示されていること以外に限定しようとするものではない。全ての部数および百分率は特に断わらない限り重量によるものである。

#### 実施例1

250 mlの三官フラスコには攪拌棒、温度計、50 ml添加漏斗および窒素入口管付きの還流コンデンサーが備えられていた。フラスコに30.9 g (0.15モル)のトリイソプロポキシシラン、45.9 gのキシレン、1.82 gのフェノチアジンおよび200 ppm (45.78 mg)のRhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を充填した。溶液を加熱還流し、この

#### 特開昭63-290887 (5)

に対するこれらのシリル試薬類の共役ミシェル付加に関する公知の化学理論に基づいている。この反応は近年有機合成において非常に多く使用されてきている。デュボンの化学者が行なった革新は、重合体を製造するための $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物類、すなわちエステル類、ケトン類、カルボキサミド類およびニトリル類、に対する直後のシリルケテンアセタール類の逐次共役付加を促進する触媒の発見である。

該工程は基-移動重合と称されており、その理由はそれが開始剤および各中間生成物であるケテンアセタールから重合体鎖に加えられる次の単量体分子の不飽和ヘテロ原子(例えばエステルのカルボニル酸素)へのシリル基の移動により進行するからである。従って、全ての中間生成物分子の鎖端部は反応性であり、すなわち重合体鎖は「活性」であり、そして全ての $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニルが消費されるかまたは重合体分子からのシリル基を分解させる試薬(例えば非プロトン性溶媒)の添加により重合を停止させるまで反応を続ける。

時点で15.0 g (1.5モル)のメチルメタクリレート反応混合物に1-2時間にわたって滴々添加し、それを次にさらに5時間加熱した。反応物を次に窒素に冷却し、そしてガスクロマトグラフィは一種の主要生成物が80%以上の収率で生成したことを示した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴分析により構造が1,1-ジメチル-2-メトキシ-2-トリイソプロポキシシロキシエチレンであることが確認された。生成物を110°C/10 mmHgで蒸留した。

#### 実施例2

出発シランとしてトリイソプロポキシシランの代わりにトリターシャリーブトキシシランを使用したこと以外は実施例1に記されている如くして反応を実施した。ガスクロマトグラフィ分析は一種の生成物が90%以上の収率で生成したことを示した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴により構造が1,1-ジメチル-2-メトキシ-2-トリターシャリーブトキシシロキシエチレンであることが確認された。

## 特開昭63-290887 (6)

## 実施例3

出発シランとしてトリエトキシシランを使用したこと以外は実施例1に記されている如くして反応を実施した。ガスクロマトグラフィ分析は二種の生成物類が約1対1の比で生成したことを示した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴により構造が1,1-ジメチル-2-メトキシ-1-トリエトキシシロキシエチレンおよびメチル2-メチル-3-トリエトキシシリルプロパノエートであることが確認された。

## 実施例4

出発シランとしてトリメトキシシランを使用したこと以外は実施例1に記されている如くして反応を実施した。ガスクロマトグラフィ分析は二種の生成物類が約1対1の比で生成したことを示した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴により構造が1,1-ジメチル-2-メトキシ-2-トリメトキシシロキシエチレンおよびメチル2-メチル-3-トリメトキシシリルプロパノエートであることが確認された。

使用したこと以外は実施例5に記されている如くして反応を実施した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴により構造が1-メチル-2-メトキシ-2-トリイソプロポキシシロキシエチレンであることが確認された。

## 実施例7

出発シランとしてトリエトキシシランを使用したこと以外は実施例5に記されている如くして反応を実施した。ガスクロマトグラフィ分析は二種の主要生成物類が生成したことを示した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴により構造が1-メチル-2-メトキシ-2-トリエトキシシロキシエチレンおよびメチル3-トリエトキシシリルプロパノエートであることが確認された。

## 実施例8

出発シランとしてトリメトキシシランを使用したこと以外は実施例5に記されている如くして反応を実施した。ガスクロマトグラフィ分析は二種の主要生成物類が生成したことを示した。ガスク

## 実施例5

100mlの三首フラスコには攪拌棒、温度計、10ml添加漏斗および窒素入口管付きの還流コンデンサーが備えられていた。フラスコに7.0g (0.028モル)のトリターシャリーブトキシシラン、9.5gのキシレン、0.40gのフェノチアジンおよび200ppm (10.37mg)のRhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を充填した。溶液を加熱還流し、この時点で2.5g (0.028モル)のメチルアクリレートに反応混合物に1-2時間にわたって滴々添加し、それを次にさらに5時間加熱した。反応物を次に室温に冷却し、そしてガスクロマトグラフィは一種の主要生成物が90%以上の収率で生成したことを示した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴分析により構造が1-メチル-2-メトキシ-2-トリターシャリーブトキシシロキシエチレンであることが確認された。

## 実施例6

出発シランとしてトリイソプロポキシシランをロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴により構造が1-メチル-2-メトキシ-2-トリメトキシシロキシエチレンおよびメチル3-トリメトキシシリルプロパノエートであることが確認された。

## 比較例

出発シランとしてトリターシャリーブトキシシランを使用しそしてH<sub>3</sub>PtCl<sub>2</sub> (200ppm)を触媒として使用したこと以外は実施例5に記されている如くして反応を実施した。反応混合物を150℃に8時間加熱した後、ガスクロマトグラフィにより生成物は観察されなかった。

## 実施例9

出発シランとしてメチルジエトキシシランを使用したこと以外は実施例1に記されている如くして反応を実施した。ガスクロマトグラフィ分析は二種の生成物類が約3対2の比で生成したことを示した。核磁気共鳴およびガスクロマトグラフィ/質量スペクトルにより主要生成物が1,1-ジメチル-2-メトキシ-2-ジエトキシメチルシ

ロキシエチレンでありそして少量生成物がメチル 2-メチル-3-ジエトキシメチリシリルプロパノエートであることが確認された。

#### 実施例 10

メチルメタクリレートの代わりにイソブチルメタクリレートを使用したこと以外は実施例 1 に記されている如くして反応を実施した。一種の生成物類が生成し、そして核磁気共鳴およびガスクロマトグラフィ/質量スペクトルにより構造が 1, 1-ジメチル-2-イソブトキシ-2-トリイソプロポキシシロキシエチレンであることが確認された。

#### 実施例 11

メチルメタクリレートの代わりにイソブチルメタクリレートを使用したこと以外は実施例 4 に記されている如くして反応を実施した。二種の生成物類が 2 対 1 の比で生成したことを示した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴により主要生成物が 1, 1-ジメチル-2-イソブトキシ-2-トリメトキシシロキシエチレ

キシ-1-トリメチルシロキシ)-2-メチル-1-プロペンの代わりに 1, 1-ジメチル-2-メトキシ-2-トリエトキシシロキシエチレンを使用したことである。基移動重合が起きた。

#### 実施例 14

実施例 9 中に記されている如くして製造された 1, 1-ジメチル-2-メトキシ-2-メチルジエトキシシロキシエチレンの試料を基移動重合用の開始剤として使用した。実施した工程は、ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)、105 巻、5706 頁中に記されているものと同じであるが、唯一の例外は 1-メトキシ-1-(トリメチルシロキシ)-2-メチル-1-プロペンの代わりに 1, 1-ジメチル-2-メトキシ-2-メチルジエトキシシロキシエチレンを使用したことである。基移動重合が起きた。

#### 実施例 15

250 ml の三首フラスコには攪拌棒、温度計、

ンであることが決定された。少量生成物はイソブチル 2-メチル-3-トリメトキシメチリシリルプロパノエートであることが確認された。

#### 実施例 12

出発シランとしてジメチルエトキシシランを使用したこと以外は実施例 1 に記されている如くして反応を実施した。二種の生成物類が 3 対 1 の比で生成した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルおよび核磁気共鳴により主要生成物が 1, 1-ジメチル-2-メトキシ-2-ジメチルエトキシシロキシエチレンであることが確認された。

#### 実施例 13

実施例 3 中に記されている如くして製造された 1, 1-ジメチル-2-メトキシ-2-トリエトキシシロキシエチレンの試料を基移動重合用の開始剤として使用した。実施した工程は、ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)、105 巻、5706 頁中に記されているものと同じであるが、唯一の例外は 1-メト

50 ml 添加漏斗および窒素入口管付きの還流コンデンサーが備えられていた。フラスコに 48 g (0.714 モル) のメチルジエトキシシラン、25 g のトリイソプロピルベンゼン、0.32 g のモノメチルヒドロキノンおよび 300 ppm (0.129 g) の  $RhCl(PPh_3)_3$  を充填した。溶液を加熱還流し、この時点で 25 g (0.357 モル) のメチルビニルケトンに 1-2 時間にわたって添加した。反応は発熱性であり、そしてメチルビニルケトンの添加過程中反応温度は 160°C に上昇した。反応物を次に室温に冷却しそしてガスクロマトグラフィは一種の生成物が生成したことを示した。ガスクロマトグラフィ/質量スペクトルにより主要生成物が 3-(メチルジエトキシシロキシ)ブテン-2-ーンのシスおよびトランス異性体類の混合物であることが確認された。

#### 実施例 16

出発シランとしてジメチルエトキシシランを使用したこと以外は実施例 15 に記されている如くして反応を実施した。ガスクロマトグラフィ分析



## 特開昭63-290887(8)

は一種の生成物類が生成したことを示し、それはガスクロマトグラフィ／質量スペクトルにより3-(ジメチルエトキシシロキシ)ブテン-2-のシスおよびトランス異性体類の混合物であることが確認された。

## 実施例17

出発シランとしてトリエトキシシランを使用したこと以外は実施例15に記載されている如くして反応を実施した。ガスクロマトグラフィ分析は一種の生成物類が生成したことを示し、それはガスクロマトグラフィ／質量スペクトルにより3-(トリエトキシシロキシ)ブテン-2-のシスおよびトランス異性体類の混合物であることが確認された。

## 実施例18

実施例12中に記載されている如くして製造された1,1-ジメチル-2-メトキシ-2-ジメチルエトキシシロキシエチレンの試料を基移動重合用の開始剤として使用した。実施した工程は、ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・

ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)、105巻、5706頁中に記されているものと同一であるが、唯一の例外は1-メトキシ-1-(トリメチルシロキシ)-2-メチル-1-プロペンの代わりに1,1-ジメチル-2-メトキシ-2-ジメチルエトキシシロキシエチレンを使用したことである。基移動重合が起きた。

特許出願人 ユニオン・カーバイド・コーポレーション

代理人 弁理士 小田島 平 吉



## 第1頁の続き

優先権主張 ①1985年6月6日②米国(US)③741832  
 ⑦発明者 リング・キヤシイ・コ アメリカ合衆国ニューヨーク州10562オシニング・マジソン  
 ザク アベニュー 11  
 ⑧発明者 バーナード・カナー アメリカ合衆国ニューヨーク州10994 ウェストナイアック・ロビンレイン 50